

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019850

International filing date: 28 December 2004 (28.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-006144  
Filing date: 13 January 2004 (13.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

28.12.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 1月13日

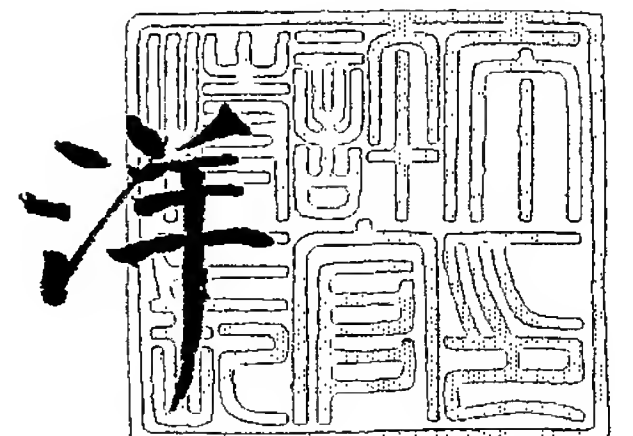
出願番号  
Application Number: 特願2004-006144  
[ST. 10/C]: [JP 2004-006144]

出願人  
Applicant(s): 株式会社カネカ

2005年 2月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 B030512  
【提出日】 平成16年 1月13日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B32B 27/00  
C09J179/08

【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市比叡辻 2 - 1 5 - 1 - 2 0 3  
    【氏名】 菊池 剛

【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市木の岡町 2 4 - 7 - 1 0 6  
    【氏名】 辻 宏之

【発明者】  
    【住所又は居所】 京都府宇治市神明宮東 2 3 - 1 0 0  
    【氏名】 金城 永泰

【特許出願人】  
    【識別番号】 000000941  
    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
    【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005027  
    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ポリイミドフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた接着フィルムであって、該ポリイミドフィルムが、

(A) ポリアミド酸溶液と脱水剤・イミド化触媒を混合し支持体上に流延塗布後、ゲルフィルムを形成する工程

(B) 該ゲルフィルムを引き剥がし、両端を固定する工程

(C) 両端を固定した状態でフィルムをTD方向に弛緩状態とし加熱搬送する加熱する工程

により得られるものであることを特徴とする、接着フィルム。

**【請求項 2】**

前記ポリイミドフィルムのMD方向に対する分子配向軸角度を $\theta$  (°)とした場合、フィルム幅方向(TD方向)のいずれの部分においても、 $-15 \leq \theta \leq 15$ の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 に記載の接着フィルム。

**【請求項 3】**

前記ポリイミドフィルムのMD方向における線膨張係数(200~300℃)を $\alpha_1$  (ppm/℃)、TD方向における線膨張係数(200~300℃)を $\alpha_2$  (ppm/℃)とした場合、 $2 \leq \alpha_1 \leq 10$ 、かつ $13 \leq \alpha_2 \leq 25$ 、かつ $20 \leq (\alpha_1 + \alpha_2) \leq 40$ の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の接着フィルム。

**【請求項 4】**

一对以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いて、請求項 1 乃至 3 に記載の接着フィルムに金属箔を貼り合わせて得られることを特徴とする、フレキシブル金属張積層板。

**【請求項 5】**

金属箔を除去する前後の寸法変化率、並びに金属箔除去後に250℃、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、TD方向共に $-0.06 \sim +0.06\%$ の範囲にあることを特徴とする、請求項 4 に記載のフレキシブル金属張積層板。

**【請求項 6】**

ポリイミドフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた接着フィルムの製造方法であって、該ポリイミドフィルムが、

(A) ポリアミド酸溶液と脱水剤・イミド化触媒を混合し支持体上に流延塗布後、ゲルフィルムを形成する工程

(B) 該ゲルフィルムを引き剥がし、両端を固定する工程

(C) 両端を固定した状態でフィルムをTD方向に弛緩状態とし加熱搬送する加熱する工程

により得られることを特徴とする、接着フィルムの製造方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着フィルム並びにそれから得られる寸法安定性を向上させたフレキシブル金属張積層板、並びにその製造方法

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた接着フィルム、並びにこの接着フィルムに熱ロールラミネート装置により金属箔を貼り合わせて得られるフレキシブル金属張積層板、並びにその製造方法に関する。更に詳しくは、該ポリイミドフィルムが、製膜時に幅方向（以下、TD方向ともいう）に弛緩状態で加熱搬送することを特徴とする、接着フィルム、並びにこの接着フィルムに熱ロールラミネート装置により金属箔を貼り合わせて得られるフレキシブル金属張積層板であって、好ましくは金属箔を除去する前後の寸法変化率、並びに金属箔除去後に250℃、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、長手方向（以下、MD方向ともいう）、TD方向共に-0.06～+0.06%の範囲にあるフレキシブル金属張積層板、並びにその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

近年、エレクトロニクス製品の軽量化、小型化、高密度化にともない、各種プリント基板の需要が伸びているが、中でも、フレキシブル積層板（フレキシブルプリント配線板（FPC）等とも称する）の需要が特に伸びている。フレキシブル積層板は、絶縁性フィルム上に金属箔からなる回路が形成された構造を有している。

## 【0 0 0 3】

上記フレキシブル積層板は、一般に、各種絶縁材料により形成され、柔軟性を有する絶縁性フィルムを基板とし、この基板の表面に、各種接着材料を介して金属箔を加熱・圧着することにより貼りあわせる方法により製造される。上記絶縁性フィルムとしては、ポリイミドフィルム等が好ましく用いられている。上記接着材料としては、エポキシ系、アクリル系等の熱硬化性接着剤が一般的に用いられている（これら熱硬化性接着剤を用いたFPCを以下、三層FPCともいう）。

## 【0 0 0 4】

熱硬化性接着剤は比較的低温での接着が可能であるという利点がある。しかし今後、耐熱性、屈曲性、電気的信頼性といった要求特性が厳しくなるに従い、熱硬化性接着剤を用いた三層FPCでは対応が困難になると考えられる。これに対し、絶縁性フィルムに直接金属層を設けたり、接着層に熱可塑性ポリイミドを使用したFPC（以下、二層FPCともいう）が提案されている。この二層FPCは、三層FPCより優れた特性を有し、今後需要が伸びていくことが期待される。

## 【0 0 0 5】

二層FPCに用いるフレキシブル金属張積層板の作製方法としては、金属箔上にポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を流延、塗布した後イミド化するキャスト法、スパッタ、メッキによりポリイミドフィルム上に直接金属層を設けるメタライジング法、熱可塑性ポリイミドを介してポリイミドフィルムと金属箔とを貼り合わせるラミネート法が挙げられる。この中で、ラミネート法は、対応できる金属箔の厚み範囲がキャスト法よりも広く、装置コストがメタライジング法よりも低いという点で優れている。ラミネートを行う装置としては、ロール状の材料を繰り出しながら連続的にラミネートする熱ロールラミネート装置またはダブルベルトプレス装置等が用いられている。上記の内、生産性の点から見れば、熱ロールラミネート法をより好ましく用いることができる。

## 【0 0 0 6】

従来の三層FPCをラミネート法で作製する際、接着層に熱硬化性樹脂を用いていたため、ラミネート温度は200℃未満で行うことが可能であった（特許文献1参照）。これに対し、二層FPCは熱可塑性ポリイミドを接着層として用いるため、熱融着性を発現させるために200℃以上、場合によっては400℃近くの高温を加える必要がある。その



ため、ラミネートされて得られたフレキシブル金属張積層板に残留歪みが発生し、エッチングして配線を形成する際、並びに部品を実装するために半田リフローを行う際に寸法変化となって現れる。

**【 0 0 0 7 】**

特にラミネート法は、ポリイミドフィルム上に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設ける際に、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を流延、塗布した後に連続的に加熱してイミド化を行い、金属箔を貼り合わせる際も連続的に加熱加圧を行うため、材料は張力がかけられた状態で加熱環境下に置かれることが多い。そのため、MD方向とTD方向で異なる熱応力が発生する。具体的には、張力のかかるMD方向には引張られる力が働き、逆にTD方向には縮む力が働く。その結果、フレキシブル積層板から金属箔をエッチングする際と、半田リフローを通して加熱する際にこの歪みが解放され、MD方向は収縮し、逆にTD方向は膨張してしまう。

**【 0 0 0 8 】**

近年、電子機器の小型化、軽量化を達成するために、基板に設けられる配線は微細化が進んでおり、実装する部品も小型化、高密度化されたものが搭載される。そのため、微細な配線を形成した後の寸法変化が大きくなると、設計段階での部品搭載位置からずれて、部品と基板とが良好に接続されなくなるという問題が生じる。

**【 0 0 0 9 】**

そこで、ラミネート圧力の制御や、接着フィルムの張力制御により、寸法変化を抑える試みがなされている（特許文献2または3参照）。しかしながら、これらの手段により寸法変化は改善されるものの、まだ充分ではなく、更なる寸法変化の改善が求められている。

【特許文献1】 特開平9-199830号公報

【特許文献2】 特開2002-326308号公報

【特許文献3】 特開2002-326280号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【 0 0 1 0 】**

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、ラミネート法で作製した際に寸法変化の発生が抑制されたフレキシブル金属張積層板が得られる接着フィルム、及びそれに金属箔を貼り合わせて得られるフレキシブル金属張積層板、特にラミネート法で作製した際に寸法変化の発生を抑制できるフレキシブル金属張積層板、並びにその製造方法を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【 0 0 1 1 】**

本発明者らは、上記の課題に鑑み鋭意検討した結果、特定条件で製膜してMD方向に配向したポリイミドフィルムをコアとして使用することで、熱可塑性ポリイミドのイミド化時並びにラミネート時における熱応力の発生を緩和し、寸法変化の発生を効果的に抑制できることを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。

**【 0 0 1 2 】**

即ち本発明の第1は、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた接着フィルムであって、該ポリイミドフィルムが、

(A) ポリアミド酸溶液と脱水剤・イミド化触媒を混合し支持体上に流延塗布後、ゲルフィルムを形成する工程

(B) 該ゲルフィルムを引き剥がし、両端を固定する工程

(C) 両端を固定した状態でフィルムをTD方向に弛緩状態とし加熱搬送する加熱する工程

により得られるものであることを特徴とする、接着フィルムに関する。

**【 0 0 1 3 】**

好ましい実施態様は、上記ポリイミドフィルムのMD方向に対する分子配向軸角度を $\theta$

(°)とした場合、フィルム幅方向(TD方向)のいずれの部分においても、 $-15 \leq \theta \leq 15$ の範囲内にあることを特徴とする、前記の接着フィルムに関する。

【0014】

更に好ましい実施態様は、上記ポリイミドフィルムのMD方向における線膨張係数(200~300℃)を $\alpha_1$ (ppm/℃)、TD方向における線膨張係数(200~300℃)を $\alpha_2$ (ppm/℃)とした場合、 $2 \leq \alpha_1 \leq 10$ 、かつ $13 \leq \alpha_2 \leq 25$ 、かつ $20 \leq (\alpha_1 + \alpha_2) \leq 40$ の範囲内にあることを特徴とする、前記の接着フィルムに関する。

【0015】

本発明の第2は、一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を用いて、前記接着フィルムに金属箔を貼り合わせて得られることを特徴とする、フレキシブル金属張積層板に関する。

【0016】

好ましい実施態様は、金属箔を除去する前後の寸法変化率、並びに金属箔除去後に250℃、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、TD方向共に $-0.06 \sim +0.06\%$ の範囲にあることを特徴とする、前記のフレキシブル金属張積層板に関する。

【0017】

本発明の第3は、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた接着フィルムの製造方法であって、該ポリイミドフィルムが、

(A) ポリアミド酸溶液と脱水剤・イミド化触媒を混合し支持体上に流延塗布後、ゲルフィルムを形成する工程

(B) 該ゲルフィルムを引き剥がし、両端を固定する工程

(C) 両端を固定した状態でフィルムをTD方向に弛緩状態とし加熱搬送する加熱する工程

により得られることを特徴とする、接着フィルムの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明のフレキシブル金属張積層板は、寸法変化の発生が抑制されており、特にラミネート法における寸法変化の発生も効果的に抑制できる。具体的には、金属箔を除去する前後の寸法変化率、並びに金属箔除去後に250℃、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、TD方向共に $-0.06 \sim +0.06\%$ の範囲とすることが可能である。従って、微細な配線を形成したFPC等にも好適に用いることが可能で、位置ずれ等の問題を改善できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の実施の形態について、以下に説明する。

【0020】

本発明に係る接着フィルムは、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けて成ることを特徴とする。以下、ポリイミドフィルムを用いる場合についてその実施の形態の一例に基づき説明する。

【0021】

本発明に用いられるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の製造方法としては公知のあらゆる方法を用いることができ、通常、芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンを、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、上記酸二無水物とジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。これらのポリアミド酸溶液は通常5~35wt%、好ましくは10~30wt%の濃度で得られる。この範囲の濃度である場合に適当な分子量と溶液粘度を得る。

【0022】

重合方法としてはあらゆる公知の方法およびそれらを組み合わせた方法を用いることができる。ポリアミド酸の重合における重合方法の特徴はそのモノマーの添加順序にあり、

このモノマー添加順序を制御することにより得られるポリイミドの諸物性を制御することができる。従い、本発明においてポリアミド酸の重合にはいかなるモノマーの添加方法を用いても良い。代表的な重合方法として次のような方法が挙げられる。すなわち、

- 1) 芳香族ジアミンを有機極性溶媒中に溶解し、これと実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させて重合する方法。
  - 2) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過小モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端に酸無水物基を有するプレポリマーを得る。続いて、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。
  - 3) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る。続いてここに芳香族ジアミン化合物を追加添加後、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて重合する方法。
  - 4) 芳香族テトラカルボン酸二無水物を有機極性溶媒中に溶解及び／または分散させた後、実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。
  - 5) 実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの混合物を有機極性溶媒中で反応させて重合する方法。
- などのような方法である。これら方法を単独で用いても良いし、部分的に組み合わせて用いることもできる。

#### 【0023】

本発明において、上記のいかなる重合方法を用いて得られたポリアミド酸を用いても良く、重合方法は特に限定されるものではない。

#### 【0024】

本発明に係る接着フィルムに使用するのに適した物性を有するポリイミドフィルムを得るためには、パラフェニレンジアミンや置換ベンジジンに代表される剛直構造を有するジアミン成分を用いてプレポリマーを得る重合方法を用いることが好ましい。本方法を用いることにより、弾性率が高く、吸湿膨張係数が小さいポリイミドフィルムが得やすくなる傾向にある。本方法においてプレポリマー調製時に用いる剛直構造を有するジアミンと酸二無水物のモル比は100:70~100:99もしくは70:100~99:100、さらには100:75~100:90もしくは75:100~90:100が好ましい。この比が上記範囲を下回ると弾性率および吸湿膨張係数の改善効果が得られにくく、上記範囲を上回ると熱膨張係数が小さくなり過ぎたり、引張伸びが小さくなるなどの弊害が生じることがある。

#### 【0025】

ここで、本発明にかかるポリアミク酸組成物に用いられる材料について説明する。

#### 【0026】

本発明において用いる適当な酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシフタル酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)及びそれらの類似物を含



み、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0027】

これら酸二無水物の中で特にはピロメリット酸二無水物及び/又は3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び/又は4, 4'-オキシフタル酸二無水物及び/又は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の使用が好ましい。

【0028】

またこれら酸二無水物の中で3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び/又は4, 4'-オキシフタル酸二無水物及び/又は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の好ましい使用量は、全酸二無水物に対して、60mol%以下、好ましくは55mol%以下、更に好ましくは50mol%以下である。3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び/又は4, 4'-オキシフタル酸二無水物及び/又は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の使用量がこの範囲を上回るとポリイミドフィルムのガラス転移温度が低くなりすぎたり、熱時の貯蔵弾性率が低くなりすぎて製膜そのものが困難になったりすることがあるため好ましくない。

【0029】

また、ピロメリット酸二無水物を用いる場合、好ましい使用量は40～100mol%、更に好ましくは45～100mol%、特に好ましくは50～100mol%である。ピロメリット酸二無水物をこの範囲で用いることによりガラス転移温度および熱時の貯蔵弾性率を使用または製膜に好適な範囲に保ちやすくなる。

【0030】

本発明にかかるポリイミド前駆体ポリアミド酸組成物において使用し得る適当なジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-オキシジアニリン、3, 3'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン及びそれらの類似物などが挙げられる。

【0031】

これらジアミン類をジアミノベンゼン類、ベンジジン類などに代表されるいわゆる剛直構造のジアミンとエーテル基、スルホン基、ケトン基、スルフィド基など柔構造を有するジアミンとに分類して考えると、剛構造と柔構造のジアミンの使用比率はモル比で80/20～20/80、好ましくは70/30～30/70、特に好ましくは60/40～30/70である。剛構造のジアミンの使用比率が上記範囲を上回ると得られるフィルムの引張伸びが小さくなる傾向にあり、またこの範囲を下回るとガラス転移温度が低くなりすぎたり、熱時の貯蔵弾性率が低くなりすぎて製膜が困難になるなどの弊害を伴うことがあるため好ましくない。

【0032】

本発明において用いられるポリイミドフィルムは、上記の範囲の中で所望の特性を有するフィルムとなるように適宜芳香族酸二無水物および芳香族ジアミンの種類、配合比を決定して用いることにより得ることができる。

#### 【0033】

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、ポリアミド酸を溶解する溶媒であればいかなるものも用いることができるが、アミド系溶媒すなわちN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドが特に好ましく用い得る。

#### 【0034】

また、摺動性、熱伝導性、導電性、耐コロナ性、ループスティフネス等のフィルムの諸特性を改善する目的でフィラーを添加することもできる。フィラーとしてはいかなるものを用いても良いが、好ましい例としてはシリカ、酸化チタン、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、雲母などが挙げられる。

#### 【0035】

フィラーの粒子径は改質すべきフィルム特性と添加するフィラーの種類によって決定されるため、特に限定されるものではないが、一般的には平均粒径が0.05~100 $\mu$ m、好ましくは0.1~75 $\mu$ m、更に好ましくは0.1~50 $\mu$ m、特に好ましくは0.1~25 $\mu$ mである。粒子径がこの範囲を下回ると改質効果が現れにくくなり、この範囲を上回ると表面性を大きく損なったり、機械的特性が大きく低下したりすることがある。また、フィラーの添加部数についても改質すべきフィルム特性やフィラー粒子径などにより決定されるため特に限定されるものではない。一般的にフィラーの添加量はポリイミド100重量部に対して0.01~100重量部、好ましくは0.01~90重量部、更に好ましくは0.02~80重量部である。フィラー添加量がこの範囲を下回るとフィラーによる改質効果が現れにくく、この範囲を上回るとフィルムの機械的特性が大きく損なわれる可能性がある。フィラーの添加は、

1. 重合前または途中に重合反応液に添加する方法
  2. 重合完了後、3本ロールなどを用いてフィラーを混練する方法
  3. フィラーを含む分散液を用意し、これをポリアミド酸有機溶媒溶液に混合する方法
- などいかなる方法を用いてもよいが、フィラーを含む分散液をポリアミド酸溶液に混合する方法、特に製膜直前に混合する方法が製造ラインのフィラーによる汚染が最も少なくすむため、好ましい。フィラーを含む分散液を用意する場合、ポリアミド酸の重合溶媒と同じ溶媒を用いるのが好ましい。また、フィラーを良好に分散させ、また分散状態を安定化させるために分散剤、増粘剤等をフィルム物性に影響を及ぼさない範囲内で用いることもできる。

#### 【0036】

これらポリアミド酸溶液をポリイミドに転化する方法については従来公知の方法を用いることができる。この方法には熱イミド化法と化学イミド化法が挙げられる。熱イミド化法は、上記の脱水剤及びイミド化触媒を作用させることなく、加熱によってのみイミド化を促進させる方法である。加熱条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ等により、変動し得る。化学イミド化法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、脱水剤及びイミド化触媒とを作用させる方法である。脱水剤としては、例えば無水酢酸などの脂肪族酸無水物、無水安息香酸などの芳香族酸無水物などが挙げられる。イミド化触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリンなどの複素環式第3級アミン類などが挙げられる。これらの中で、特に脱水剤としては無水酢酸、イミド化触媒としてイソキノリンを用いるのが好ましい。ポリアミド酸有機溶媒溶液のアミック酸1モルに対して無水酢酸はモル比で1.0~4.0、好ましくは1.2~3.5、更に好ましくは1.5~2.5加えるのがよく、イソキノリンはポリアミド酸有機溶媒溶液のアミック酸1モルに対してモル比で0.1~2.0、好ましくは0.2~1.5、更に好ましくは0.3~1.2、特に好ましくは0.3~1.1の割合で加えると良好なポリイミドフィルムが得られる。

## 【0037】

本発明に係る接着フィルムは、コアであるポリイミドフィルムを製膜する際に、以下の(A)～(C)の工程を経ることによって、MD方向に配向したポリイミドフィルムが得られ、接着層に含有される熱可塑性ポリイミドのイミド化時、並びに熱ラミネート法で金属箔を貼り合わせる際に、接着フィルムのMD方向とTD方向に発生する熱応力の差の発生が抑制され、寸法変化の発生が抑制されたフレキシブル金属張積層板が得られる。

(A) 上記の如く製造されたポリアミド酸溶液と脱水剤・イミド化触媒を混合し支持体上に流延塗布後、ゲルフィルムを形成する工程

(B) 該ゲルフィルムを引き剥がし、両端を固定する工程

(C) 両端を固定した状態でフィルムをTD方向に弛緩状態とし加熱搬送する加熱する工程。

## 【0038】

工程(A)におけるゲル残揮は5～200%とすることが好ましく、10～100%とすることが更に好ましい。ここで、ゲル残揮とは下記算出式にて得られる数値である。

ゲル残揮(%) = ( (ゲルフィルム含有溶媒重量) / (ポリイミド固形分重量) ) × 100。

## 【0039】

工程(B)におけるフィルム両端固定方法は、幅方向に実質的に無張力の状態で固定することが好ましい。また、該ゲルフィルムを引き剥がし、両端を固定するまでの間にゲルフィルムがロールツーロール方式にて搬送される場合、ゲルフィルムへの張力は0.1～30.0 kg/mの張力をかけることが好ましい。張力が上記範囲よりも低いと、ゲルフィルム搬送がスムーズに行われないことがある。逆に上記範囲よりも高いと、ゲルフィルムが延伸され、フィルムの配向度に影響が生じることがある。

## 【0040】

また、工程(C)においてゲルフィルムが搬送される第一の加熱炉の温度は100～300℃とすることが好ましい。第一の加熱時間は、10～600秒とすることが好ましい。加熱温度ならびに時間を上記範囲内とすることで、配向制御が容易なゲルフィルム残揮に調整することが可能となる。

## 【0041】

工程(C)において、加熱炉が段階的に設置されゲルフィルムが、段階的な温度ステップにより加熱処理される際には、ゲルフィルムの残揮は、以下のような範囲であることが配向制御上好ましい。

ゲル残揮をa(%)とし、第一加熱炉後の残揮をb(%)とした時

$a \times 0.06 < b < a$ 、好ましくは、 $a \times 0.10 < b < a \times 0.70$

ここで、残揮とは下記算出式にて得られる数値であり、ゲル残揮とは前記の算出式にて得られる数値である。

残揮(%) = ( (フィルム含有溶媒重量) / (ポリイミド固形分重量) ) × 100

## 【0042】

ここで、TD方向への弛緩状態は、加熱炉に搬送される前に達成されているのが好ましい。加熱炉内で徐々にフィルムをTD方向に弛緩すると、MD方向への配向がフィルムの厚み、幅、ラインスピード、残存溶媒量によって変動し十分に制御できない。

## 【0043】

両端を固定したままフィルムをTD方向に弛緩状態とする際の弛緩条件は、 $0.5 < (\text{第一加熱炉後のフィルム幅}) / (\text{フィルム両端が固定された直後のフィルム幅} = \text{ゲルフィルムの幅}) < 1.0$

とすることが配向制御上好ましい。

## 【0044】

または、弛緩状態は、両端固定する際になされても良い(フィルムTD方向に弛ませて両端を固定する)。フィルム断面イメージ図を図1に示す。

## 【0045】



次に、工程（C）においての好適な加熱方法について記述する。ゲルフィルムを加熱する方法において、加熱炉は熱風加熱炉にて処理した後連続的に遠赤炉にて加熱するのが好ましい。更に熱風加熱炉は段階的に加熱する炉を2つ以上設けることが良い。何故なら、熱風加熱炉が1つで直後に遠赤炉にてフィルムを加熱すると、熱風加熱炉での加熱滞留時間に関わらず、遠赤炉にてフィルムが収縮し配向制御に不適である。

#### 【0046】

前記加熱処理を経ることにより、得られるポリイミドフィルムはMD方向にポリイミド分子が配向する。フィルムMD方向に対する分子配向軸角度（ $\theta$ ）は、必ずしも制限されるわけではないが、 $-15^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$  となることが好ましい。フィルムMD方向に対する分子配向軸角度  $\theta$  が上記範囲外である場合、配向が不十分となる場合があるため、寸法変化を抑制する効果が発現しにくくなることがある。寸法変化を抑制する効果を十分に発現するためには、 $-15^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$  となることが好ましいが、 $-10^\circ \leq \theta \leq 10^\circ$  の範囲とすることが更に好ましく、最も好ましくは  $-5^\circ \leq \theta \leq 5^\circ$  である。なお、上記の分子配向軸角度とは、基準となる軸と、ポリイミド分子鎖の配向軸とのなす角度を意味し、例えば、フィルムMD方向に対する分子配向軸角度  $\theta$  が  $0^\circ$  である場合は、分子配向軸がフィルムMD方向と一致することを意味する。

#### 【0047】

また、前記加熱処理により、得られるポリイミドフィルムの線膨張係数も変化するが、ポリイミドフィルムのMD方向における線膨張係数（ $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ）を  $\alpha_1$ （ppm/ $^\circ\text{C}$ ）、TD方向における線膨張係数（ $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ）を  $\alpha_2$ （ppm/ $^\circ\text{C}$ ）とした場合、 $2 \leq \alpha_1 \leq 10$ 、かつ  $13 \leq \alpha_2 \leq 25$ 、かつ  $20 \leq (\alpha_1 + \alpha_2) \leq 40$  の範囲内となることが好ましい。 $\alpha_1$  並びに  $\alpha_2$  の値が上記範囲外である場合、例えば、熱ラミネート工程時の張力の影響を十分に解消できないことがあり、寸法変化を抑制する効果が小さくなることもある。また、 $(\alpha_1 + \alpha_2)$  の値が上記範囲外となった場合、フィルム厚み方向（z 軸方向）の配向が大きく変化していることがあり、寸法変化を抑制する効果が発現されず、他物性も低下することがある。

#### 【0048】

本発明に係る接着フィルムの接着層に含有される熱可塑性ポリイミドとしては、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等を好適に用いることができる。中でも、低吸湿特性の点から、熱可塑性ポリエステルイミドが特に好適に用いられる。

#### 【0049】

また、既存の装置でラミネートが可能であり、かつ得られる金属張積層板の耐熱性を損なわないという点から考えると、本発明における熱可塑性ポリイミドは、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲にガラス転移温度（ $T_g$ ）を有していることが好ましい。なお、 $T_g$  は動的粘弾性測定装置（DMA）により測定した貯蔵弾性率の変曲点の値により求めることができる。

#### 【0050】

熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸についても、特に限定されるわけではなく、公知のあらゆるポリアミド酸を用いることができる。その製造に関しても、公知の原料や反応条件等を用いることができる（例えば、後述する実施例参照）。また、必要に応じて無機あるいは有機物のフィラーを添加しても良い。

#### 【0051】

本発明に係るフレキシブル金属張積層板の製造に用いる接着フィルムは、上記絶縁性フィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けることにより得られる。接着フィルムの製造方法としては、基材フィルムとなる絶縁性フィルムに接着層を形成する方法、又は接着層をシート状に成形し、これを上記基材フィルムに貼り合わせる方法等が好適に例示され得る。このうち、前者の方法を採る場合、接着層に含有される熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を完全にイミド化してしまうと、有機溶媒への溶解性が低下する場合があることから、基材フィルム上に上記接着層を設けることが



困難となることがある。従って、上記観点から、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を含有する溶液を調製して、これを基材フィルムに塗布し、次いでイミド化する手順を採った方がより好ましい。この時のイミド化の方法としては、熱キュア法若しくはケミカルキュア法のどちらも用いることができる。

#### 【0052】

いずれのイミド化手順を採る場合も、イミド化を効率良く進めるために加熱を行うが、その時の温度は、（熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度－100℃）～（ガラス転移温度＋200℃）の範囲内に設定することが好ましく、（熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度－50℃）～（ガラス転移温度＋150℃）の範囲内に設定することがより好ましい。熱キュアの温度は高い方がイミド化が起こりやすいため、キュア速度を速くすることができ、生産性の面で好ましい。但し、高すぎると熱可塑性ポリイミドが熱分解を起こすことがある。一方、熱キュアの温度が低すぎると、ケミカルキュアでもイミド化が進みにくく、キュア工程に要する時間が長くなってしまう。

#### 【0053】

イミド化時間に関しては、実質的にイミド化および乾燥が完結するに十分な時間を取ればよく、一義的に限定されるものではないが、一般的には1～600秒程度の範囲で適宜設定される。また、接着層の熔融流動性を改善する目的で、意図的にイミド化率を低くする及び／又は溶媒を残留させることもできる。

#### 【0054】

イミド化する際にかける張力としては、1kg/m～15kg/mの範囲内とすることが好ましく、5kg/m～10kg/mの範囲内とすることが特に好ましい。張力が上記範囲より小さい場合、フィルム搬送時にたるみが生じ、均一に巻き取れない等の問題が生じることがある。逆に上記範囲よりも大きい場合、接着フィルムに強い張力がかかった状態で高温まで加熱されるため、コアフィルムをMD配向させていたとしても接着フィルムに熱応力が発生し、寸法変化に影響を与えることがある。

#### 【0055】

上記ポリアミド酸溶液を基材フィルムに流延、塗布する方法については特に限定されず、ダイコーター、リバースコーター、ブレードコーター等、既存の方法を使用することができる。

#### 【0056】

また、前記ポリアミド酸溶液には、用途に応じて、例えば、フィラーのような他の材料を含んでもよい。また耐熱性接着フィルム各層の厚み構成については、用途に応じた総厚みになるように適宜調整すれば良い。また、必要に応じて、接着層を設ける前にコロナ処理、プラズマ処理、カップリング処理等の各種表面処理をコアフィルム表面に施しても良い。

#### 【0057】

本発明に係るフレキシブル金属張積層板は、上記接着フィルムに金属箔を貼り合わせるにより得られる。使用する金属箔としては特に限定されるものではないが、電子機器・電気機器用途に本発明のフレキシブル金属張積層板を用いる場合には、例えば、銅若しくは銅合金、ステンレス鋼若しくはその合金、ニッケル若しくはニッケル合金（42合金も含む）、アルミニウム若しくはアルミニウム合金からなる箔を挙げることができる。一般的なフレキシブル金属張積層板では、圧延銅箔、電解銅箔といった銅箔が多用されるが、本発明においても好ましく用いることができる。なお、これらの金属箔の表面には、防錆層や耐熱層あるいは接着層が塗布されていてもよい。

#### 【0058】

本発明において、上記金属箔の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよい。接着フィルムと金属箔の貼り合わせ方法としては、例えば、一對以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置或いはダブルベルトプレス（DBP）による連続処理を用いることができる。中でも、装置構成が単純であり保守コストの面で有利であるという点から、一對以上の金属ロールを有する

熱ロールラミネート装置を用いることが好ましい。ここでいう「一対以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置」とは、材料を加熱加圧するための金属ロールを有している装置であればよく、その具体的な装置構成は特に限定されるものではない。

【0059】

上記熱ラミネートを実施する手段の具体的な構成は特に限定されるものではないが、得られる積層板の外観を良好なものとするために、加圧面と金属箔との間に保護材料を配置することが好ましい。保護材料としては、熱ラミネート工程の加熱温度に耐えるものであれば特に限定されず、非熱可塑性ポリイミドフィルム等の耐熱性プラスチック、銅箔、アルミニウム箔、SUS箔等の金属箔等を好適に用いることができる。中でも、耐熱性、再利用性等のバランスが優れる点から、非熱可塑性ポリイミドフィルムがより好ましく用いられる。また、厚みが薄いとラミネート時の緩衝並びに保護の役目を十分に果たさなくなるため、非熱可塑性ポリイミドフィルムの厚みは $75\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0060】

また、この保護材料は必ずしも1層である必要はなく、異なる特性を有する2層以上の多層構造でも良い。

【0061】

上記熱ラミネート手段における被積層材料の加熱方式は特に限定されるものではなく、例えば、熱循環方式、熱風加熱方式、誘導加熱方式等、所定の温度で加熱し得る従来公知の方式を採用した加熱手段を用いることができる。同様に、上記熱ラミネート手段における被積層材料の加圧方式も特に限定されるものではなく、例えば、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等、所定の圧力を加えることができる従来公知の方式を採用した加圧手段を用いることができる。

【0062】

上記熱ラミネート工程における加熱温度、すなわちラミネート温度は、接着フィルムのガラス転移温度( $T_g$ ) +  $50^\circ\text{C}$ 以上の温度であることが好ましく、接着フィルムの $T_g$  +  $100^\circ\text{C}$ 以上がより好ましい。 $T_g$  +  $50^\circ\text{C}$ 以上の温度であれば、接着フィルムと金属箔とを良好に熱ラミネートすることができる。また $T_g$  +  $100^\circ\text{C}$ 以上であれば、ラミネート速度を上昇させてその生産性をより向上させることができる。

【0063】

上記熱ラミネート工程におけるラミネート速度は、 $0.5\text{m}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $1.0\text{m}/\text{分}$ 以上であることがより好ましい。 $0.5\text{m}/\text{分}$ 以上であれば十分な熱ラミネートが可能になり、 $1.0\text{m}/\text{分}$ 以上であれば生産性をより一層向上することができる。

【0064】

上記熱ラミネート工程における圧力、すなわちラミネート圧力は、高ければ高いほどラミネート温度を低く、かつラミネート速度を速くすることができる利点があるが、一般にラミネート圧力が高すぎると得られる積層板の寸法変化が悪化する傾向がある。また、逆にラミネート圧力が低すぎると得られる積層板の金属箔の接着強度が低くなる。そのためラミネート圧力は、 $49\sim 490\text{N}/\text{cm}$  ( $5\sim 50\text{kgf}/\text{cm}$ ) の範囲内であることが好ましく、 $98\sim 294\text{N}/\text{cm}$  ( $10\sim 30\text{kgf}/\text{cm}$ ) の範囲内であることがより好ましい。この範囲内であれば、ラミネート温度、ラミネート速度およびラミネート圧力の三条件を良好なものにすることができ、生産性をより一層向上することができる。

【0065】

上記ラミネート工程における接着フィルム張力は、 $0.01\sim 4\text{N}/\text{cm}$ 、さらには $0.02\sim 2.5\text{N}/\text{cm}$ 、特には $0.05\sim 1.5\text{N}/\text{cm}$ が好ましい。張力が上記範囲を下回ると、ラミネートの搬送時にたるみや蛇行が生じ、均一に加熱ロールに送り込まれないために外観の良好なフレキシブル金属張積層板を得ることが困難となることがある。逆に、上記範囲を上回ると、接着層の $T_g$ と貯蔵弾性率の制御では緩和できないほど張力の影響が強くなり、寸法安定性が劣ることがある。

【0066】



本発明にかかるフレキシブル金属張積層板を得るためには、連続的に被積層材料を加熱しながら圧着する熱ラミネート装置を用いることが好ましいが、この熱ラミネート装置では、熱ラミネート手段の前段に、被積層材料を繰り出す被積層材料繰出手段を設けてもよいし、熱ラミネート手段の後段に、被積層材料を巻き取る被積層材料巻取手段を設けてもよい。これらの手段を設けることで、上記熱ラミネート装置の生産性をより一層向上させることができる。上記被積層材料繰出手段および被積層材料巻取手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、例えば、接着フィルムや金属箔、あるいは得られる積層板を巻き取ることのできる公知のロール状巻取機等を挙げることができる。

#### 【0067】

さらに、保護材料を巻き取ったり繰り出したりする保護材料巻取手段や保護材料繰出手段を設けると、より好ましい。これら保護材料巻取手段・保護材料繰出手段を備えていれば、熱ラミネート工程で、一度使用された保護材料を巻き取って繰り出し側に再度設置することで、保護材料を再使用することができる。また、保護材料を巻き取る際に、保護材料の両端部を揃えるために、端部位置検出手段および巻取位置修正手段を設けてもよい。これによって、精度よく保護材料の端部を揃えて巻き取ることができるので、再使用の効率を高めることができる。なお、これら保護材料巻取手段、保護材料繰出手段、端部位置検出手段および巻取位置修正手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、従来公知の各種装置を用いることができる。

#### 【0068】

本発明にかかる製造方法により得られるフレキシブル金属張積層板においては、金属箔を除去する前後の寸法変化率、並びに金属箔除去後に250℃、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、TD方向共に-0.06～+0.06の範囲にあることが非常に好ましい。金属箔除去前後の寸法変化率は、エッチング工程前のフレキシブル金属張積層板における所定の寸法およびエッチング工程後の所定の寸法の差分と、上記エッチング工程前の所定の寸法との比で表される。加熱前後の寸法変化率は、エッチング工程後のフレキシブル金属張積層板における所定の寸法および加熱工程後の所定の寸法の差分と、上記加熱工程前の所定の寸法との比で表される。

#### 【0069】

寸法変化率がこの範囲内から外れると、フレキシブル金属張積層板において、微細な配線を形成した後、並びに部品搭載時の寸法変化が大きくなってしまい、設計段階での部品搭載位置からずれることになる。その結果、実装する部品と基板とが良好に接続されなくなるおそれがある。換言すれば、寸法変化率が上記範囲内であれば、部品搭載に支障がないと見なすことが可能になる。

#### 【0070】

上記寸法変化率の測定方法は特に限定されるものではなく、フレキシブル金属張積層板において、エッチングまたは加熱工程の前後に生じる寸法の増減を測定できる方法であれば、従来公知のどのような方法でも用いることができる。

#### 【0071】

ここで、寸法変化率の測定は、MD方向、TD方向の双方について測定することが必須となる。連続的にイミド化並びにラミネートする場合、MD方向およびTD方向では張力のかかり方が異なるため、熱膨張・収縮の度合いに差が現れ、寸法変化率も異なる。したがって、寸法変化率の小さい材料では、MD方向およびTD方向の双方ともに変化率が小さいことが要求される。本発明においては、フレキシブル金属張積層板の、金属箔を除去する前後の寸法変化率、並びに金属箔除去後に250℃、30分の加熱を行う前後の寸法変化率の合計値が、MD方向、TD方向共に-0.06～+0.06の範囲にあることが非常に好ましい。

#### 【0072】

なお、寸法変化率を測定する際のエッチング工程の具体的な条件は特に限定されるものではない。すなわち、金属箔の種類や形成されるパターン配線の形状等に応じてエッチング条件は異なるので、本発明において寸法変化率を測定する際のエッチング工程の条件は

従来公知のどのような条件であってもよい。同様に、加熱工程においても、250℃で30分間加熱がなされれば良く、具体的な条件は特に限定されない。

#### 【0073】

本発明にかかる製造方法によって得られるフレキシブル金属張積層板は、前述したように、金属箔をエッチングして所望のパターン配線を形成すれば、各種の小型化、高密度化された部品を実装したフレキシブル配線板として用いることができる。もちろん、本発明の用途はこれに限定されるものではなく、金属箔を含む積層体であれば、種々の用途に利用できることはいうまでもない。

#### 【実施例】

#### 【0074】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0075】

なお、合成例、実施例及び比較例における熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度、ポリイミドフィルムの分子配向軸角度並びに線膨張係数、フレキシブル金属張積層板の寸法変化率、金属箔引き剥し強度の評価法は次の通りである。

#### 【0076】

(ガラス転移温度)

ガラス転移温度は、セイコーインスツルメンツ社製 DMS 200により、昇温速度3℃/分にて、室温から400℃までの温度範囲で測定し、貯蔵弾性率の変曲点をガラス転移温度とした。

#### 【0077】

(フィルムの分子配向軸角度)

コアフィルムの分子配向軸角度 $\theta$ は、KSシステムズ社製マイクロ波分子配向計MOA 2012A型により測定した。分子配向軸角度 $\theta$ の定義は以下のとおりである。

#### 【0078】

分子配向計を用いて、フィルム面内での分子配向方向( $\epsilon'$ の最大方位、ここで、 $\epsilon'$ は、試料の誘電率である。)を角度の値として知ることができる。本発明においては、配向方向を示した直線を、その試料の「配向軸」とする。

#### 【0079】

図2に示すように、フィルム中央部の長手方向(MD方向)にx軸をとり、ポリアミド酸を支持体上に流延させた際の進行方向を正の方向とする。このとき、x軸の正の方向と、前述の測定で得られた配向軸のなす角度を配向軸角度 $\theta$ とし、配向軸が第一象限及び第三象限にあるときの配向軸角度を正( $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ )、配向軸が第二象限及び第四象限にあるときの配向軸角度を負( $-90^\circ \leq \theta < 0^\circ$ )と定義する。配向軸角度の測定は、図3に示すように、TD方向におけるフィルム両端部、中央部、両端部と中央部の中間の五点について実施した。

#### 【0080】

(線膨張係数)

コアフィルムの線膨張係数は、セイコーインスツルメント社製熱機械的分析装置、商品名：TMA (Thermomechanical Analyzer) 120Cにより、窒素気流下、昇温速度10℃/分にて、10℃から330℃までの温度範囲で測定した後、200～300℃の範囲内の平均値を求めた。なお、測定はコアフィルムのMD方向及びTD方向に対して行った。

#### 【0081】

(寸法変化率)

JIS C6481に基づいて、フレキシブル積層板に4つの穴を形成し、各穴のそれぞれの距離を測定した。次に、エッチング工程を実施してフレキシブル積層板から金属箔を除去した後に、20℃、60%RHの恒温室に24時間放置した。その後、エッチング工程前と同様に、上記4つの穴について、それぞれの距離を測定した。金属箔除去前にお



ける各穴の距離の測定値をD 1とし、金属箔除去後における各穴の距離の測定値をD 2として、次式によりエッチング前後の寸法変化率を求めた。

$$\text{寸法変化率 (\%)} = \{ (D 2 - D 1) / D 1 \} \times 100$$

#### 【0082】

続いて、エッチング後の測定サンプルを250℃で30分加熱した後、20℃、60%RHの恒温室に24時間放置した。その後、上記4つの穴について、それぞれの距離を測定した。加熱後における各穴の距離の測定値をD 3として、次式により加熱前後の寸法変化率を求めた。

$$\text{寸法変化率 (\%)} = \{ (D 3 - D 2) / D 2 \} \times 100$$

なお、上記寸法変化率は、MD方向及びTD方向の双方について測定した。

#### 【0083】

(金属箔の引き剥がし強度：接着強度)

JIS C 6471の「6.5 引きはがし強さ」に従って、サンプルを作製し、5mm幅の金属箔部分を、180度の剥離角度、50mm/分の条件で剥離し、その荷重を測定した。

#### 【0084】

(合成例1；ポリイミドフィルムの合成)

ピロメリット酸二無水物／p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)／4,4'-ジアミノジフェニルエーテル／パラフェニレンジアミンを、それぞれモル比1／1／1／1の比率で、N,N'-ジメチルアセトアミド溶媒下、固形分が18%になるように重合した。

#### 【0085】

この重合溶液を約0℃に冷却した上で、約0℃に冷却したポリアミド酸有機溶媒溶液のアミド酸1モルに対して2.1モル%の無水酢酸及び1.1モル%のイソキノリンを添加し、十分に攪拌した後、約5℃に保ったダイより押し出して、エンドレスベルト上に流延塗布した。エンドレスベルト上で、140℃以下で加熱することでゲル残機54%のゲルフィルムを得た。

#### 【0086】

この自己支持性を有したグリーンシート(ゲルフィルム)を引き剥がし、続いてシートの両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定し、熱風加熱炉、遠赤炉、徐冷炉に搬送し、徐冷炉から搬出したところでピンからフィルムを引き剥がし、巻取って1.2m幅の18μmポリイミドフィルムを得た。

#### 【0087】

加熱炉(1～3炉)、遠赤炉、徐冷炉の雰囲気温度並びに滞留時間は表1に、拡張率並びに得られたフィルムの分子配向軸角度は表2に示す通りである。

#### 【0088】

尚、拡張率については図4を用いて説明する。拡張率とは、TD方向のフィルムの弛緩状態(弛ませ状態)並びにTD方向延伸状態を作り出す機構の操作因子を示す。ある特定炉にて拡張率が- (マイナス) 値を示す状態とは、当該炉入口においてフィルムがTD方向に弛んでいる状態を示す。一方、拡張率が+ (プラス) 値を示す状態とは、当該炉入口から出口にかけてフィルムがTD方向に延伸されることを示す。拡張率の算出の仕方は、図4を用いて説明すると、(図4の1炉拡張率) = (B - A) / (A) × 100 (%) 従って、図4の1炉拡張率は負の値となる。(図4の3炉拡張率) = (C - B) / (B) × 100 (%) 従って、図4の3炉拡張率は正の値となる。

#### 【0089】

(合成例2；ポリイミドフィルムの合成)

拡張率を表2のように変更した他は、合成例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの分子配向軸角度は表2に示す通りである。

#### 【0090】

(合成例3；ポリイミドフィルムの合成)

拡張率・加熱条件を表 1、2 のように変更した他は、合成例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの分子配向軸角度は表 2 に示す通りである。

【0 0 9 1】

(合成例 4 ; ポリイミドフィルムの合成)

拡張率・加熱条件を表 1、2 のように変更した他は、合成例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの分子配向軸角度は表 2 に示す通りである。

【0 0 9 2】

(合成例 5 ; ポリイミドフィルムの合成)

合成例 1 と同様にして得たポリアミド酸有機溶媒溶液のアミド酸 1 モルに対して 2 . 1 モル%の無水酢酸及び 1 . 1 モル%のイソキノリンを添加し、充分に攪拌した後、約 5 °C に保ったダイより押し出して、エンドレスベルト上に流延塗布した。エンドレスベルト上で、1 4 0 °C 以下で加熱することでゲル残機 6 0 % のゲルフィルムを得た。

【0 0 9 3】

この自己支持性を有したグリーンシート (ゲルフィルム) を引き剥がし、続いてシートの両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定し、熱風加熱炉、遠赤炉、徐冷炉に搬送し、徐冷炉から搬出したところでピンからフィルムを引き剥がし、巻取って約 0 . 5 m 幅の 1 8  $\mu$  m ポリイミドフィルムを得た。

【0 0 9 4】

加熱炉 (1 ~ 4 炉)、遠赤炉、徐冷炉の雰囲気温度並びに滞留時間は表 3 に、拡張率並びに得られたフィルムの分子配向軸角度は表 4 に示す通りである。

【0 0 9 5】

(合成例 6 ; ポリイミドフィルムの合成)

拡張率・加熱条件を表 3、4 のように変更した他は、合成例 5 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの分子配向軸角度は表 4 に示す通りである。

【0 0 9 6】

(合成例 7 ; ポリイミドフィルムの合成)

拡張率・加熱条件を表 3、4 のように変更した他は、合成例 5 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの分子配向軸角度は表 4 に示す通りである。

【0 0 9 7】

(合成例 8 ; 熱可塑性ポリイミド前駆体の合成)

容量 2 0 0 0 m l のガラス製フラスコに DMF を 7 8 0 g、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (以下、BAPP ともいう。) を 1 1 5 . 6 g 加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、BPDA を 7 8 . 7 g 徐々に添加した。続いて、TMEG を 3 . 8 g 添加し、氷浴下で 3 0 分間攪拌した。2 . 0 g の TMEG を 2 0 g の DMF に溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、攪拌を行った。粘度が 3 0 0 0 p o i s e に達したところで添加、攪拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

【0 0 9 8】

得られたポリアミド酸溶液を 2 5  $\mu$  m PET フィルム (セラピール HP, 東洋メタライジング社製) 上に最終厚みが 2 0  $\mu$  m となるように流延し、1 2 0 °C で 5 分間乾燥を行った。乾燥後の自己支持性フィルムを PET から剥離した後、金属製のピン枠に固定し、1 5 0 °C で 5 分間、2 0 0 °C で 5 分間、2 5 0 °C で 5 分間、3 5 0 °C で 5 分間乾燥を行った。得られた単層シートのガラス転移温度を測定したところ、2 4 0 °C であった。

【0 0 9 9】

(合成例 9 ; 熱可塑性ポリイミド前駆体の合成)

容量 2 0 0 0 m l のガラス製フラスコに DMF を 7 8 0 g、BAPP を 1 0 7 . 5 g 加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (以下、BTDA ともいう。) を 5 4 . 9 g 徐々に添加した。続いて、TMEG を 3 4 . 6 g 添加し、氷浴下で 3 0 分間攪拌した。3 . 0 g の TMEG を 2 0 g の DMF に溶解させた溶液を別途調製し、これを上記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加、攪拌を行った。粘

度が 3 0 0 0 p o i s e に達したところで添加、攪拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

【0 1 0 0】

得られたポリアミド酸溶液を 2 5  $\mu$  m P E T フィルム（セラピール H P，東洋メタライジング社製）上に最終厚みが 2 0  $\mu$  m となるように流延し、1 2 0  $^{\circ}$  C で 5 分間乾燥を行った。乾燥後の自己支持性フィルムを P E T から剥離した後、金属製のピン枠に固定し、1 5 0  $^{\circ}$  C で 5 分間、2 0 0  $^{\circ}$  C で 5 分間、2 5 0  $^{\circ}$  C で 5 分間、3 5 0  $^{\circ}$  C で 5 分間乾燥を行い、単層シートを得た。この熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度は 1 9 0  $^{\circ}$  C であった。

【0 1 0 1】

（実施例 1）

合成例 8 で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度 1 0 重量%になるまで D M F で希釈した後、合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの両面に、熱可塑性ポリイミド層（接着層）の最終片面厚みが 4  $\mu$  m となるようにポリアミド酸を塗布した後、1 4 0  $^{\circ}$  C で 1 分間加熱を行った。続いて、雰囲気温度 3 9 0  $^{\circ}$  C の遠赤外線ヒーター炉の中を 2 0 秒間通して加熱イミド化を行って、接着フィルムを得た。得られた接着フィルムの両側に 1 8  $\mu$  m 圧延銅箔（B H Y - 2 2 B - T，ジャパンエナジー社製）を、さらに銅箔の両側に保護材料（アピカル 1 2 5 N P I；鐘淵化学工業株式会社製）を用いて、ポリイミドフィルムの張力 0. 4 N / c m、ラミネート温度 3 6 0  $^{\circ}$  C、ラミネート圧力 1 9 6 N / c m（2 0 k g f / c m）、ラミネート速度 1. 5 m / 分の条件で連続的に熱ラミネートを行い、本発明にかかるフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 0 2】

（実施例 2）

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 2 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 0 3】

（実施例 3）

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 3 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 0 4】

（実施例 4）

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 5 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 0 5】

（実施例 5）

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 6 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 0 6】

（実施例 6）

合成例 9 で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度 1 0 重量%になるまで D M F で希釈した後、合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの両面に、熱可塑性ポリイミド層（接着層）の最終片面厚みが 4  $\mu$  m となるようにポリアミド酸を塗布した後、1 4 0  $^{\circ}$  C で 1 分間加熱を行った。続いて、雰囲気温度 3 3 0  $^{\circ}$  C の遠赤外線ヒーター炉の中を 2 0 秒間通して加熱イミド化を行って、接着フィルムを得た。得られた接着フィルムの両側に 1 8  $\mu$  m 圧延銅箔（B H Y - 2 2 B - T，ジャパンエナジー社製）を、さらに銅箔の両側に保護材料（アピカル 1 2 5 N P I；鐘淵化学工業株式会社製）を用いて、ポリイミドフィルムの張力 0. 4 N / c m、ラミネート温度 3 3 0  $^{\circ}$  C、ラミネート圧力 1 9 6 N / c m（2 0 k g f / c m）、ラミネート速度 1. 5 m / 分の条件で連続的に熱ラミネートを行い、本発明



にかかるフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 0 7】

(実施例 7)

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 2 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 6 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 0 8】

(実施例 8)

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 3 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 6 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 0 9】

(比較例 1)

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 4 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 1 0】

(比較例 2)

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 7 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 1 1】

(比較例 3)

合成例 1 で得られたポリイミドフィルムの代わりに、合成例 4 で得られたポリイミドフィルムを用いる以外は、実施例 6 と同様の操作を行い、接着フィルム並びにフレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 1 2】

(参考例 1)

合成例 9 で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度 1 0 重量%になるまで DMF で希釈した後、合成例 4 で得られたポリイミドフィルムの両面に、熱可塑性ポリイミド層（接着層）の最終片面厚みが  $4 \mu\text{m}$  となるようにポリアミド酸を塗布した後、 $140^\circ\text{C}$  で 1 分間加熱を行った。得られたフィルムを  $40 \text{ cm}$  角のシート状にカットした後、端部四辺をピン枠に固定し、雰囲気温度  $330^\circ\text{C}$  の遠赤外線ヒーター炉の中で 2 0 秒間加熱イミド化を行って、シート状の接着フィルムを得た。

【0 1 1 3】

得られた接着フィルムの端部四辺をカットして  $30 \text{ cm}$  角にした後、その両側に  $18 \mu\text{m}$  圧延銅箔（BHY-22B-T, ジャパンエナジー社製）を、さらに銅箔の両側に保護材料（アピカル 125NPI; 鐘淵化学工業株式会社製）を、さらに保護材料の両側にキンヨーボード（金陽社製）を配した後、SUS 板で挟んでプレス温度  $330^\circ\text{C}$ 、プレス圧力  $294 \text{ N/cm}$  ( $30 \text{ kgf/cm}$ )、プレス時間 5 分で単板プレスを行い、フレキシブル金属張積層板を作製した。

【0 1 1 4】

各実施例、比較例、参考例で得られたフレキシブル金属張積層板の特性を評価した結果を表 5 に示す。

【0 1 1 5】



【表 1】

	雰囲気温度(°C)				
	1炉	2炉	3炉	IR炉	徐冷炉
合成例1	177	324	450	570	520, 460, 410, 350, 290, 240
合成例2	177	324	450	570	520, 460, 410, 350, 290, 240
合成例3	180	330	450	570	520, 460, 410, 350, 290, 240
合成例4	350	400	450	570	520, 460, 410, 350, 290, 240
滞留時間(秒)	30	30	20	60	40

【0116】

【表 2】

	拡張率				分子配向軸角度(度)					線膨張係数 (ppm/°C)	
	熱風炉			IR炉	E	EC	C	WC	W	MD	TD
	1炉	2炉	3炉								
合成例1	-4.4	0.0	4.4	0.0	-6	-7	-1	-1	14	7	16
合成例2	-4.4	0.0	2.2	0.0	0	-5	-2	-2	7	9	15
合成例3	-4.4	0.0	0.0	0.0	-2	-3	-5	-5	12	9	14
合成例4	0.0	0.0	0.0	0.0	-33	32	-85	-40	13	12	11

【0117】

【表 3】

	雰囲気温度(°C)					
	1炉	2炉	3炉	4炉	IR炉	徐冷炉
合成例5~7	130	260	360	450	520	490, 465, 350
滞留時間(秒)	50	50	50	50	70	200

【0118】

【表 4】

	拡張率			分子配向軸角度(度)					線膨張係数 (ppm/°C)	
	熱風炉		IR炉	MD	TD	C	WC	W	MD	TD
	1炉	4炉								
合成例5	-3.9	0.0	0.0	-4	-5	-8	-11	-13	9	14
合成例6	-3.9	3.9	0.0	-5	1	6	3	8	8	15
合成例7	-6.7	0.0	0.0	-17	-30	-48	29	26	12	12

【0119】

【表 5】

	接着強度 (N/cm)	寸法変化率 (%)					
		エッチング後		加熱後		累積	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD
実施例 1	9	-0.03	-0.02	-0.03	+0.02	-0.06	0.00
実施例 2	10	-0.03	-0.03	-0.02	+0.03	-0.05	0.00
実施例 3	9	-0.02	-0.01	-0.02	+0.01	-0.04	0.00
実施例 4	9	-0.02	0.00	-0.02	+0.01	-0.04	+0.01
実施例 5	10	-0.03	0.00	-0.02	+0.02	-0.05	+0.02
実施例 6	9	-0.03	-0.02	-0.03	+0.03	-0.06	+0.01
実施例 7	10	-0.02	-0.03	-0.03	+0.03	-0.05	0.00
実施例 8	10	-0.02	-0.01	-0.03	+0.01	-0.05	0.00
比較例 1	9	-0.05	+0.04	-0.07	+0.05	-0.12	+0.09
比較例 2	9	-0.06	+0.04	-0.07	+0.04	-0.13	+0.08
比較例 3	9	-0.08	+0.06	-0.06	+0.04	-0.14	+0.10
参考例 1	8	+0.03	+0.03	+0.01	+0.01	+0.04	+0.04

## 【0120】

参考例 1 並びに比較例 1～3 に示すように、コアフィルムの特性が規定範囲外である場合は、単板プレスでは問題無いものの、熱ラミネート法では張力の影響を受け、得られるフレキシブル金属張積層板の寸法変化が大きい結果となった。

## 【0121】

これに対し、全ての特性が所定範囲内となっている実施例 1～8 では熱ラミネート法で作製しても寸法変化の発生が抑制され、接着性の低下も見られなかった。

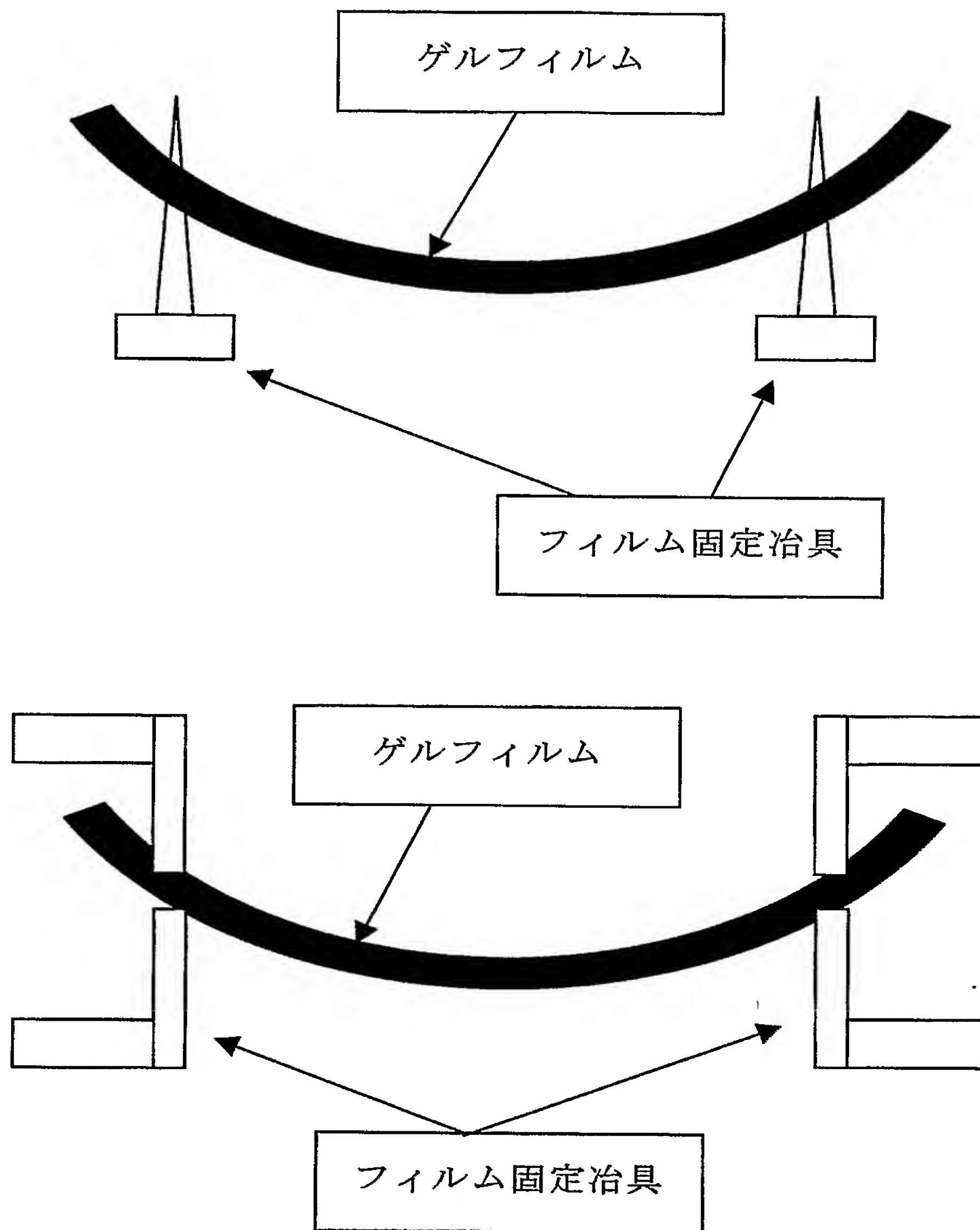
## 【図面の簡単な説明】

## 【0122】

- 【図 1】 フィルム弛緩状態の断面イメージ図
- 【図 2】 フィルム分子配向測定図
- 【図 3】 分子配向軸角度のサンプリング箇所
- 【図 4】 テンター炉並びに拡張率の図

【書類名】 図面  
【図 1】

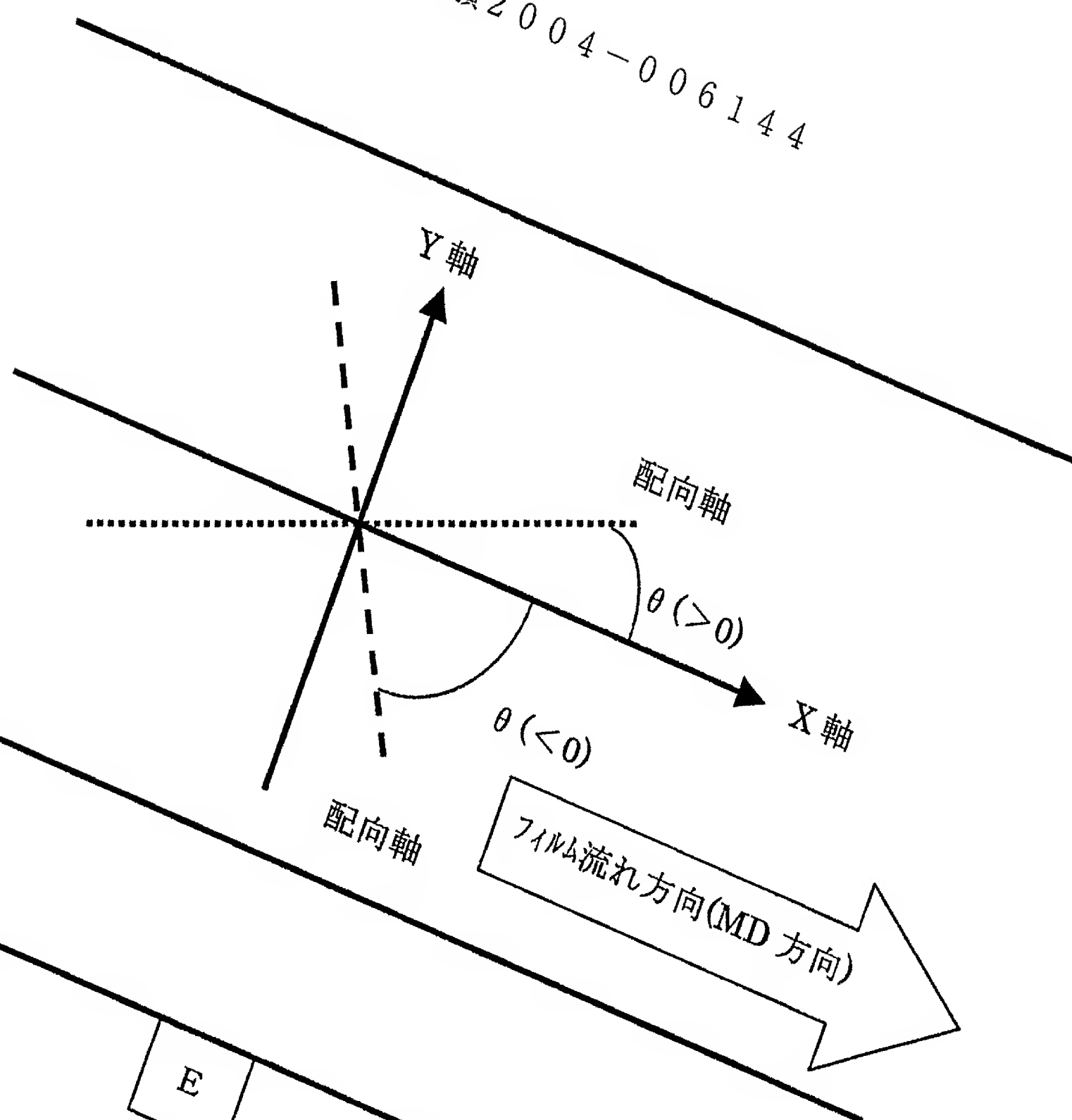
フィルム断面イメージ図（フィルムTD方向に弛ませて両端を固定する）



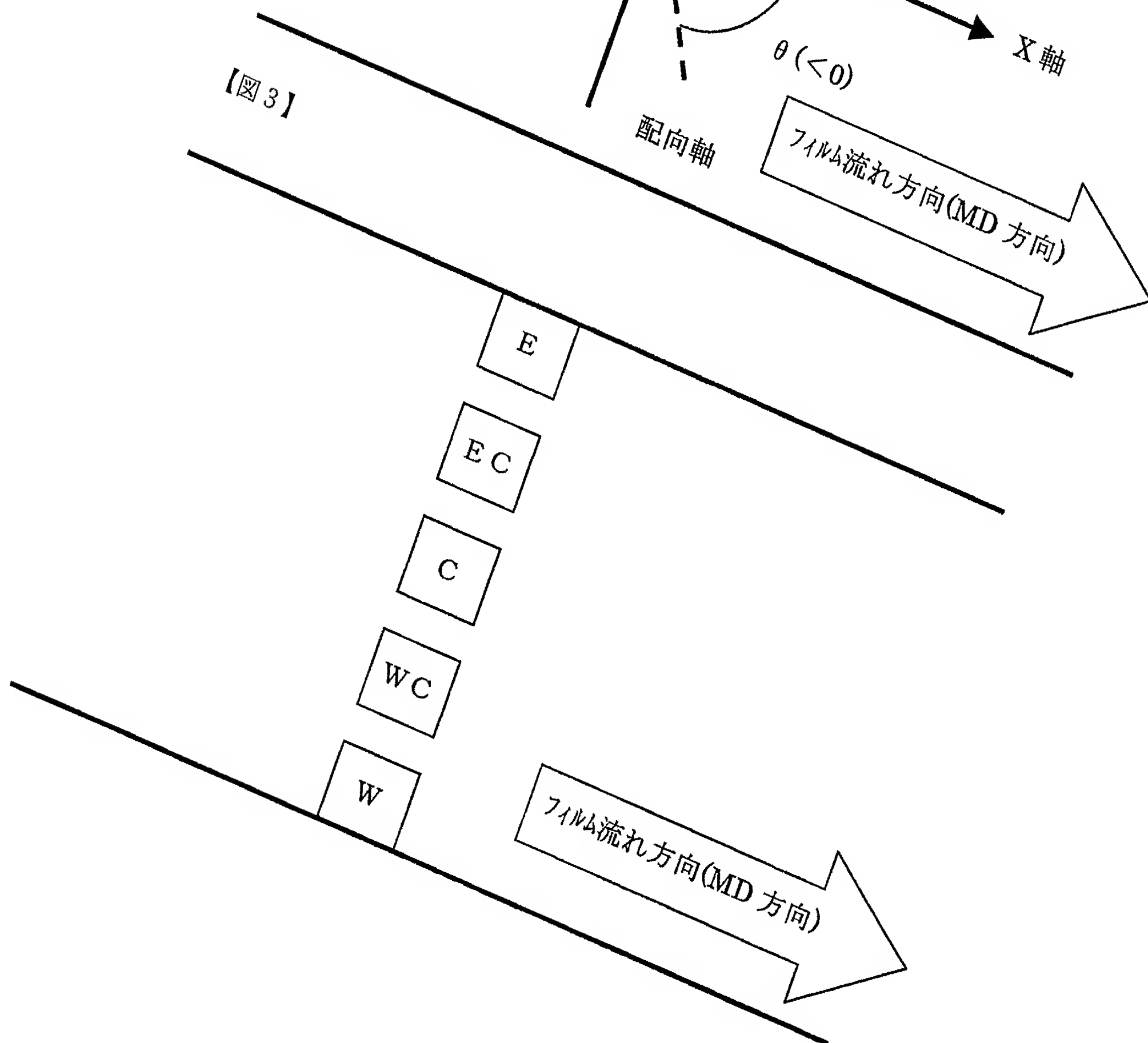
【図2】

特願2004-006144

ページ: 2/



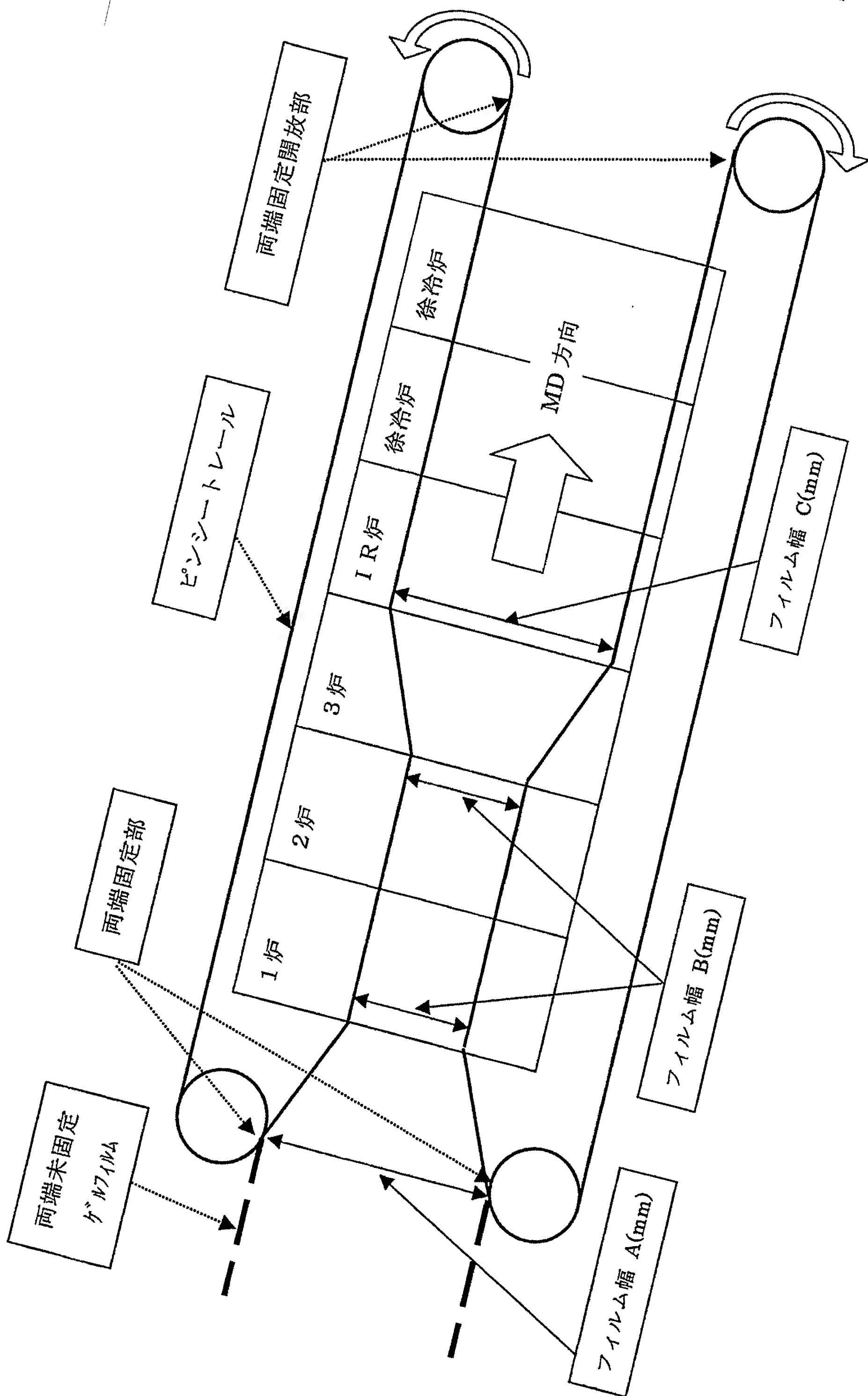
【図3】



出証特2005-3006844



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ラミネート法で作製した際に寸法変化の発生が抑制されたフレキシブル金属張積層板が得られる接着フィルム、これを用いたフレキシブル金属張積層板、並びにその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミドを含有する接着層を設けた接着フィルム、並びにこの接着フィルムに熱ロールラミネート装置により金属箔を貼り合わせて得られるフレキシブル金属張積層板であって、該ポリイミドフィルムが、（A）ポリアミド酸溶液と脱水剤・イミド化触媒を混合し支持体上に流延塗布後、ゲルフィルムを形成する工程、（B）該ゲルフィルムを引き剥がし、両端を固定する工程、（C）両端を固定した状態でフィルムをTD方向に弛緩状態とし加熱搬送する加熱する工程、を有して形成した接着フィルム、これを用いたフレキシブル金属張積層板、並びにその製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 0 6 1 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 株式会社カネカ